

⑤1

①9 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl. 2:

C 57/14
B 01 J 23/88

02 FEB 2005

20

DT 25 39 106 A 1

Behördenvermerk

①1

Offenlegungsschrift 25 39 106

②1

Aktenzeichen:

P 25 39 106.4

②2

Anmeldetag:

3. 9. 75

④3

Offenlegungstag:

17. 3. 77

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid

⑦1

Anmelder:

The Standard Oil Co. Cleveland, Ohio (V.St.A.)

⑦4

Vertreter:

Redies, F., Dr.-Ing. Dr.jur.; Redies, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Türk, D., Dr.; Gille, Ch., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 4000 Düsseldorf

⑦2

Erfinder:

Milberger, Ernest Carl, Solon; Dolhyj, Serge Roman, Parma;
Miko, Steve John, Lyndhurst, Ohio (V.St.A.)

DT 25 39 106 A 1

50 025

Anmelder: The Standard Oil Company, Midland Building,
Cleveland, Ohio 44115/USA

Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid aus n-Butan oder n-Buten in einem Röhrenreaktor mit einer ungeteilten Reaktionszone, die zwei unterschiedliche Katalysatoren enthält. Der erste Katalysator wandelt mindestens einen Teil des n-Butans oder n-Butens in Butadien um und der zweite Katalysator wandelt mindestens einen Teil dieses Produktes in Maleinsäureanhydrid um.

Die Herstellung von Maleinsäureanhydrid aus n-Butan, n-Buten und Butadien wird in den folgenden Anmeldungen beschrieben: S. N. 67 269, eingereicht am 26.8.1970; S. N. 177 105, eingereicht am 1.9.1971; S. N. 250 660, eingereicht am 5.5.1972; und S. N. 296 759, eingereicht am 12.10.1972. Diese Umsetzung wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet.

In der Literatur werden weiterhin verschiedene oxidative Dehydrierungsreaktionen beschrieben, vergleiche beispielsweise US-PS 3 414 631 und US-PS 3 642 930. Diese Umsetzung wird bei der vorliegenden Erfindung ebenfalls verwendet.

709811/1096

ORIGINAL INSPECTED

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß das Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid vorteilhafter durchgeführt werden kann, wenn man in einer ungeteilten Reaktionszone eines Röhrenreaktors eine Mischung aus n-Butan oder n-Buten und molekularem Sauerstoff mit einem ersten Katalysator in einem ersten Teil des Röhrenreaktors behandelt, um ein Produkt zu bilden, in dem mindestens ein Teil des n-Butans oder n-Butens in Butadien umgewandelt wurde, und man dann das Produkt mit einem zweiten Katalysator in einem folgenden und zweiten Teil des Röhrenreaktors behandelt, wobei Maleinsäureanhydrid gebildet wird. Große Kapital- und Betriebskosten werden durch die vorliegende Erfindung gespart. Die vorliegende Erfindung ermöglicht weiterhin gute Umwandlungen zu Maleinsäureanhydrid in einem einzigen Durchgang von billigen Reaktionsteilnehmern durch den Reaktor. Im Gegensatz wäre bei den bekannten Verfahren die ausgedehnte Verwendung der recyclisierten Reaktionsteilnehmer erforderlich, oder es müßte ein teurerer Reaktionsteilnehmer verwendet werden, nämlich Butadien, um die gewünschte Umwandlung zu Maleinsäureanhydrid in einem einzigen Durchgang zu erreichen.

Anhand der beigefügten Zeichnung wird die Erfindung näher erläutert.

In Fig. 1 ist die Seitenansicht des erfindungsgemäßen Reaktors dargestellt.

In Fig. 2 ist eine Draufsicht auf den gleichen Reaktor dar-

709811/1096

gestellt.

Wie in Fig. 1 dargestellt ist, enthält der Reaktor ein geschlossenes Außengehäuse 1 bzw. einen geschlossenen Außenmantel 1. Dieses Gehäuse enthält eine Vielzahl von Röhren 2, die längsweise in dem Reaktor verteilt sind. Jede der Röhren 2 des Reaktors enthält einen ersten Katalysator 3 und einen zweiten Katalysator 4. Der erste Katalysator 3 befindet sich im ersten Teil der Röhre 2, der am nächsten zu den eingeleiteten Reaktionsteilnehmern ist, und der zweite Katalysator 4 befindet sich im zweiten Teil der Röhre 2, der am nächsten zu dem Produktausgang ist.

n-Butan oder n-Buten wird über eine Leitung 5 zu einem Kopfstück geleitet und Luft wird über eine Leitung 7 in ein gemeinsames Mischrohr eingeleitet. In dem Mischrohr wird das n-Butan oder n-Buten mit Luft vermischt und steht über das Kopfstück 6 mit den Röhren 2 in Verbindung. In den Röhren 2 kommt die Mischung aus n-Butan oder n-Buten und Luft mit dem ersten Katalysator 3 und dann mit dem zweiten Katalysator 4 in Berührung, wenn sie aufwärts durch die Röhren 2 strömt. In den Röhren 2 wird das n-Butan- oder n-Butenbeschickungsmaterial in Maleinsäureanhydrid umgewandelt.

Der Röhrenabstrom wird in einem Aufnahmegefäß 8 gesammelt und über die Ausgangsleitung 9 abgeleitet und zu Gewinnungs-

709811/1096

und Reinigungsstufen, die nicht gezeigt werden, geführt.

Während des Betriebs des Reaktors wird jede Röhre 2 vollständig von einem thermischen fluiden Reguliermaterial 10 umgeben. Das thermische fluide Reguliermaterial 10 reguliert die Temperatur der Umsetzung auf den gewünschten Wert. Das thermische fluide Reguliermaterial 10 wird durch das Innere des Gehäuses 1 durch einen Rührmechanismus 11 zirkuliert.

Um überschüssige Wärme aus dem Gehäuse 1 zu entfernen, wird das thermische fluide Reguliermaterial 10 aus dem Inneren des Gehäuses 1 über die Leitung 12 mittels einer Pumpe 13 entnommen. Das thermische fluide Reguliermaterial 10 wird durch den Wärmeaustauscher 14 geleitet, um das thermische fluide Reguliermaterial 10 abzukühlen und dann wird das thermische fluide Reguliermaterial 10 in das Innere des Reaktorgehäuses 1 über die Leitung 15 zurückgeführt.

Aus Fig. 2 ist erkennbar, daß die Reaktionsröhren 2 im Inneren des Gehäuses 1 verteilt sind und von dem thermischen fluiden Reguliermaterial 10 umgeben sind.

Es ist ein wesentliches und kritisches Merkmal der vorliegenden Erfindung, daß zwei Katalysatoren in einer ungeteilten Reaktionszone eines Röhrenreaktors verwendet werden. Wie angegeben, ist der erste dieser Katalysatoren besonders wirk-

709811/1096

sam, um mindestens einen Teil des n-Butans oder n-Butens in Butadien umzuwandeln. Der zweite der Katalysatoren ist besonders wirksam, um Butadien in Maleinsäureanhydrid umzuwandeln.

Die relativen Mengen der beiden Katalysatoren in den beiden Teilen der Röhrenreaktionszone können stark variieren und hängen von den besonderen Katalysatoren, die verwendet werden, und von dem verwendeten Beschickungsmaterial ab. Üblicherweise wird die Reaktionszone mindestens ungefähr 10 Vol.-% von einem der Katalysatoren enthalten, wobei die restlichen 90 Vol.-% oder weniger von dem anderen Katalysator ausgefüllt werden. In den meisten Fällen wird jedoch die Reaktionszone mindestens ungefähr 25 Vol.-% von jedem Katalysator enthalten. Beispielsweise kann eine Reaktionszone in dem Rohr aus 90 Vol.-% erstem Katalysator und 10 Vol.-% zweitem Katalysator bestehen oder sie kann aus 25 % erstem Katalysator und 75 % zweitem Katalysator bestehen.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren sind stationäre Schichtkatalysatoren. Sie können in die Röhren in irgendeiner Form wie als Tabletten, Pellets oder in ähnlichen Formen gegeben werden.

Es ist ein weiteres wesentliches Merkmal der vorliegenden Erfindung, daß im wesentlichen eine freie Kommunikation zwischen dem ersten Teil der Röhre, die den ersten Katalysator

709811/1096

enthält, und dem zweiten Teil der Röhre, die den zweiten Katalysator enthält, vorhanden ist. Selbstverständlich können irgendwelche porösen Teilervorhanden sein, solange die Reaktionsteilnehmer frei durch die gesamte Länge der Reaktionszone fließen können.

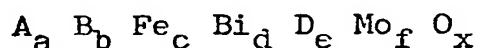
Der erste Katalysator und der zweite Katalysator werden in zwei deutlichen und getrennten Teilen der Reaktionszone gehalten. Dies ermöglicht eine wesentliche Beendigung der oxidativen Dehydrierungsreaktion, bevor die zweite Umsetzung beginnt.

Bei einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform sind die besonderen Katalysatoren wichtig. Jedoch sind bei dem allgemeinen breiten Konzept der vorliegenden Erfindung die Katalysatoren nicht kritisch und können aus einem großen Bereich bekannter Katalysatoren ausgewählt werden. Die vorliegende Erfindung basiert nicht allgemein auf dem verwendeten besonderen Katalysator, sondern auf dem spezifischen Verfahren, bei dem die Erfindung verwendet wird. Man kann so irgendeinen Katalysator, der fähig ist, n-Butan oder n-Buten zu Butadien mindestens teilweise oxidativ zu dehydrieren, als ersten Katalysator verwenden. Ähnlich kann man irgendeinen Katalysator, der n-aliphatische Kohlenwasserstoffe mit vier Kohlenstoffatomen in Maleinsäureanhydrid überführt, als zweiten Katalysator verwenden.

709811/1096

Bei einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform sind die besonderen Katalysatoren, die als erste und zweite Katalysatoren verwendet werden, wichtig.

Als erste Katalysatoren werden Katalysatoren, die n-Butan oder n-Buten oxydehydrieren, verwendet. Bevorzugte Katalysatoren besitzen die Formel



worin A ein Alkalimetall, Erdalkalimetall, ein Metall der seltenen Erden, Nb, Ta, Tl oder Mischungen davon, bedeutet,

B Nickel, Kobalt oder Mischungen davon bedeutet,

D P, As, Sb oder Mischungen davon bedeutet und worin

a 0 bis ungefähr 8,

b 0 bis ungefähr 12,

c und d 0,1 bis ungefähr 10,

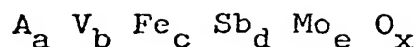
e 0 bis ungefähr 3,

f ungefähr 8 bis ungefähr 16 bedeuten und

x eine Zahl ist, die erforderlich ist, um die Wertigkeitserfordernisse der anderen vorhandenen Elemente zu erfüllen.

Es wurde gefunden, daß diese Katalysatoren besonders wirksam bei der Oxydehydrierung sind.

Als zweite Katalysatoren werden Katalysatoren verwendet, die Kohlenwasserstoffe in Maleinsäureanhydrid überführen. Bevorzugte Katalysatoren besitzen die Formel



worin A ein Metalloxid, Te, P, As oder Mischungen davon bedeutet,

a 0 bis ungefähr 3,

b und c 0 bis ungefähr 6,

d und e 0,1 bis 12 bedeuten,

d + e größer ist als a + b + c,

x die Zahl der Sauerstoffatome bedeutet, die erforderlich sind, daß die Wertigkeitserfordernisse der anderen vorhandenen Elemente erfüllt werden.

Am meisten bevorzugt sind solche Katalysatoren mit gegebenenfalls Aktivatoren aus Al, Cr, Co, Ni, Cu, Bi, Te, B, P, W oder Mischungen davon. Diese Katalysatoren sind bei der Herstellung von Maleinsäureanhydrid besonders wirksam.

Beide Katalysatoren, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden, werden zweckdienlich nach Verfahren hergestellt, die in der Literatur beschrieben werden. Am meisten bevorzugt sind die Herstellungsverfahren, wie sie in der Einleitung der vorliegenden Anmeldung erwähnt wurden.

Die Reaktionsbeschickungsmaterialien, die Verhältnisse und Bedingungen für diese Umsetzungen sind bekannt. Die Umsetzung wird im Bereich von ungefähr 200 bis ungefähr 600°C

709811/1096

durchgeführt und das Luft-zu-Kohlenwasserstoff-Verhältnis beträgt bevorzugt ungefähr 15 bis 50 oder mehr, wobei das niedrigste Luftverhältnis, das möglich ist, bevorzugt verwendet wird.

Ein wesentliches Merkmal der bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform ist das, daß die Reakt.-Temperatur innerhalb der Länge der Reaktionszone in dem Röhrenreaktor im wesentlichen einheitlich ist. Dies wird durch das fluide Temperaturreguliermaterial erreicht, welches üblicherweise ein hoch stabiles fluides Wärmeübertragungsmaterial oder ein geschmolzenes Salz ist. Dieses fluide Temperaturreguliermaterial wird in Kontakt mit den Röhren zirkuliert, so daß die Wärme, die während der Umsetzung gebildet wird, auf das fluide Material übertragen wird.

Es war überraschend, daß zwei unterschiedliche Reaktionen verträglich in einer einzigen Reaktionszone durchgeführt werden können und daß man extrem hohe Ausbeuten erhält. Man hätte erwarten müssen, daß eine der beiden Reaktionen dominieren würde und daß eine schlechte Ausbeute an Maleinsäureanhydrid erhalten würde.

Die Umsetzung kann mit einem Reaktionsteilnehmer-Beschickungsmaterial durchgeführt werden, das eine Mischung aus n-Butan, n-2-Butenen oder n-1-Buten oder eine dieser Verbindungen

709811/1096

enthält. Andere Kohlenwasserstoffe wie Propan, Propylen oder Butadien können ebenfalls in dem Beschickungsmaterial enthalten sein, ohne daß die Umsetzung nachteilig beeinflußt wird.

Die Gesamtbeschickung aus Luft und Kohlenwasserstoff wird bevorzugt in den Reaktor an der in der Zeichnung angegebenen Stelle eingeleitet. Dadurch werden die Kosten für sekundäre Lufteinspritzungen beseitigt.

Unter Verwendung der vorliegenden Erfindung können pro Durchgang sehr wünschenswerte Umwandlungen von n-Butan oder n-Buten in Maleinsäureanhydrid erhalten werden. Diese Umwandlungen sind höher, als man sie bei irgendwelchen einfachen Reaktorreaktionen, wie sie in der Literatur beschrieben werden, erhält.

Das folgende Beispiel erläutert die Erfindung.

Beispiel

Umsetzung eines gemischten n-Buten-Beschickungsmaterials

Ein Reaktor wird aus einem rostfreien Stahlrohr mit einem Durchmesser von 0,22 cm (0,884") und einer Länge von 2,85 m (9,5') gebaut. Der Reaktor ist abnehmbar zwischen einem Reaktionsteilnehmerbeschickungssystem an einem Ende und einem Produktgewinnungssystem am anderen Ende eingebaut.

709811/1096

Ein Katalysator, der $K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3Bi_1P_{0,5}Mo_{12}O_x$ enthält, wird gemäß dem in der US-PS 3 642 930 beschriebenen Verfahren hergestellt und auf 0,3 cm (1/8") Alundum-Kügelchen, wie in der US-Anmeldung S. N. 296 759, eingereicht am 12. Oktober 1972, beschrieben, befestigt. Der Katalysator enthält 33,3 Gew.-% Überzug an aktiven Bestandteilen an der Außenoberfläche des Trägers. Auf gleiche Weise wird ein Katalysator der Formel $V_{0,1}Fe_{0,2}SbMo_3O_x + W^O$ gemäß der US-Anmeldung S. N. 250 660, eingereicht am 5. Mai 1972, hergestellt und auf 0,3 cm (1/8") Alundum-Kügelchen aufgetragen, um einen zweiten Katalysator herzustellen.

Der erste Teil der Reaktionszone der Röhre wurde mit 0,96 m (3,2') des ersten Katalysators am nächsten zu dem Reaktionsteilnehmerbeschickungsmaterial gefüllt. Auf diesem Katalysator wurden ohne Trennisolation 1,89 m (6,3') des zweiten Katalysators in einem zweiten Teil der Reaktionszone gegeben. Das Reaktionsrohr wurde mit dem Reaktionsteilnehmerbeschickungsmaterial- und dem Produktwiedergewinnungssystem verbunden und in ein Bad mit konstanter Temperatur gegeben.

Die Badtemperatur wurde bei 372°C gehalten, während eine Luft-Kohlenwasserstoff-Mischung mit einem Molverhältnis von 26 durch das Rohr, das die beiden Katalysatoren enthielt, geleitet wurde. Das Kohlenwasserstoffbeschickungsmaterial hatte die folgende Zusammensetzung: 60 trans-Buten-2 und 40 cis-Buten-2.

709811/1096

Der Reaktor wurde 8 Stunden vorlaufen gelassen und dann wurde das Produkt während 4 Stunden gesammelt. Proben des Produktes wurden mit Base titriert, um die gesamte Säure zu bestimmen, und durch Gas-Flüssigkeits-Chromatographie analysiert, um die Menge an gebildeten Produkten zu bestimmen.

Die Ergebnisse sind als Prozentumwandlung pro Durchgang angegeben, das ist die Molzahl an erhaltenem Produkt $\times 100$, dividiert durch die Mole an eingeführtem n-Buten. Der Prozentgehalt Umwandlung pro Durchgang zu Maleinsäureanhydrid beträgt 60 Mol-% (107 Gew.-%). Es sind somit 0,42 kg (0,93 lb) Buten erforderlich, um 0,45 kg (1 pound) Maleinsäureanhydrid zu ergeben. Zusätzlich zu dem gebildeten Maleinsäureanhydrid betrug die Umwandlung pro Durchgang zu Acrylsäure 8 % und die Umwandlung pro Durchgang zu Butadien 5 %.

Aus diesem Beispiel ist erkennbar, daß das erfindungsgemäße Verfahren ein technisch verwendbares Verfahren für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid darstellt, das verglichen mit den bekannten Verfahren große Vorteile aufweist.

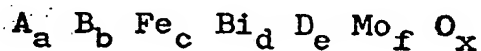
Auf gleiche Weise, wie bei dem obigen Verfahren beschrieben, können andere Katalysatoren verwendet werden. Der erste Katalysator kann ersetzt werden durch $\text{Fe}_{4,5}\text{Bi}_{4,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_x$, $\text{K}_{0,2}\text{Mg}_8\text{Fe}_2\text{BiAs}_{0,5}\text{Mo}_{12}\text{O}_x$, CoMoO_4 , $\text{Sb}_2\text{Sn}_4\text{O}_x$ oder $\text{Tl}_{0,3}\text{Co}_5\text{Fe}_2\text{P}_{0,5}\text{Te}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_x$ und man erhält dabei eine wünschenswerte Umsetzung.

709811/1096

Der zweite Katalysator kann ersetzt werden durch einen Katalysator aus $\text{Sb}_2\text{Mo}_3\text{O}_x$, $\text{Cu}_{0,2}\text{V}_{0,1}\text{Fe}_{0,4}\text{Sb}_2\text{Mo}_9\text{O}_x$ oder $\text{Al}_2\text{Fe}_{0,2}\text{Bi}_9\text{Mo}_{12}\text{O}_x$ und man erhält eine wünschenswerte Umsetzung.

P a t e n t a n s p r ü c h e =====

1. Verfahren für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer ungeteilten Reaktionszone eines Röhrenreaktors eine Mischung aus n-Butan oder n-Buten und molekularem Sauerstoff mit einem ersten Katalysator behandelt, um ein Produkt zu bilden, bei dem mindestens ein Teil des eingeleiteten n-Butans oder n-Butens in Butadien überführt wurde, und man dann in der nachfolgenden Zone des Röhrenreaktors dieses Produkt mit einem zweiten Katalysator behandelt, wobei Maleinsäureanhydrid gebildet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur bei der Umsetzung innerhalb der Länge der Reaktionszone in dem Röhrenreaktor im wesentlichen einheitlich ist.
3. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Katalysator Oxide der Formel



enthält, worin A ein Alkalimetall, Erdalkalimetall, ein seltene-Erden-Metall, Nb, Ta, Tl oder Mischungen davon

709811/1096

bedeutet,

B Ni, Co oder Mischungen davon bedeutet,

D P, As, Sb oder Mischungen davon bedeutet und worin

a 0 bis ungefähr 8,

b 0 bis ungefähr 12,

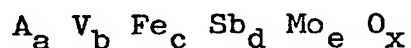
c und d 0,1 bis ungefähr 10,

e 0 bis ungefähr 3,

f ungefähr 8 bis ungefähr 16 bedeuten, und

x eine Zahl bedeutet, die erforderlich ist, um die Wertigkeitserfordernisse der anderen vorhandenen Elemente zu erfüllen.

4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Katalysator Oxide der Formel



enthält, worin A ein Metalloxid, Te, P, As oder Mischungen davon bedeutet,

a 0 bis ungefähr 3,

b und c 0 bis ungefähr 6,

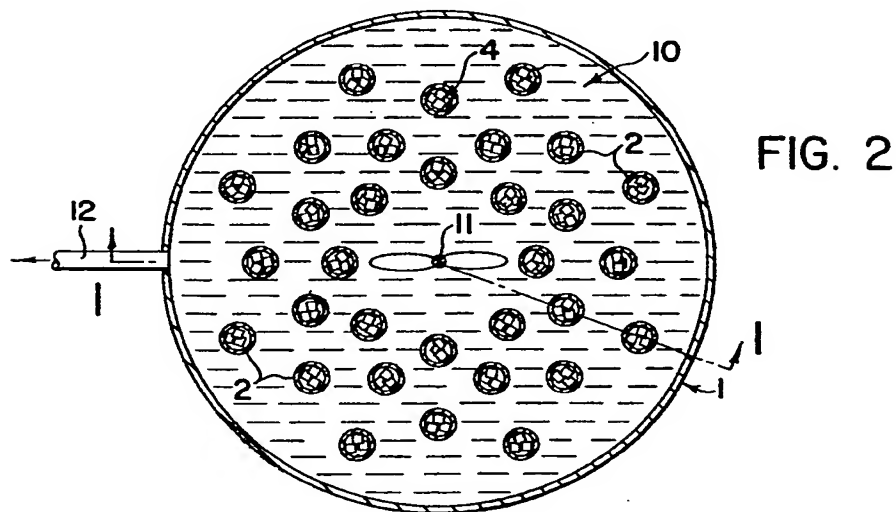
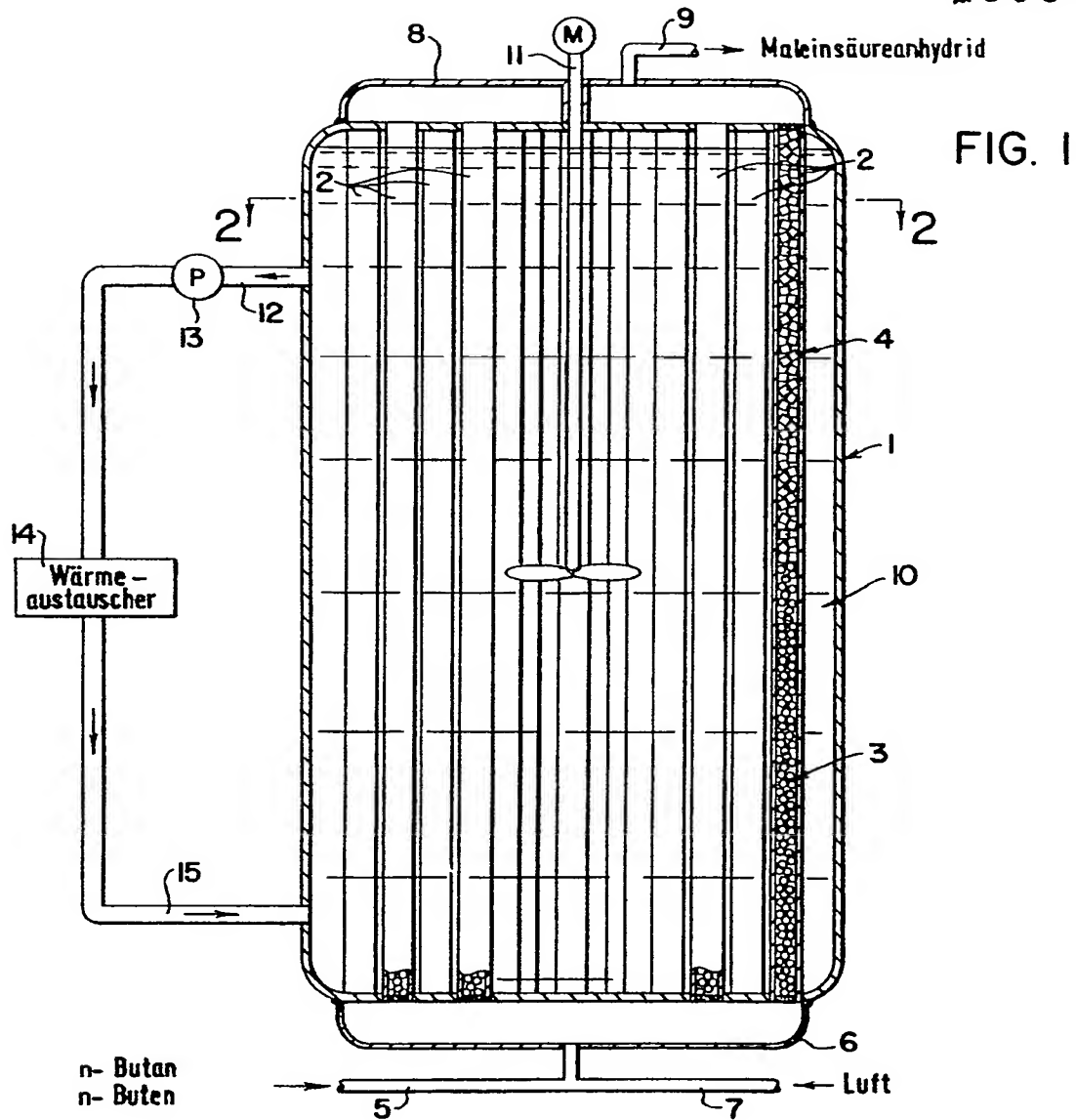
d und e 0,1 bis 12 bedeuten,

d + e größer sind als a + b + c und

x die Zahl an Sauerstoffen bedeutet, die erforderlich ist, um die Wertigkeitserfordernisse der anderen vorhandenen Elemente zu erfüllen.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß A in der Katalysatorformel Al, Cr, Co, Ni, Cu, Bi, Te, B, P, W oder Mischungen davon bedeutet.
6. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß n-Buten umgesetzt wird.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß 2-n-Buten umgesetzt wird, der erste Katalysator $K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3Bi_1P_{0,5}-Mo_{12}O_x$ ist und der zweite Katalysator $V_{0,1}Fe_{0,2}SbMo_3O_x+W_{0,06}$ ist.

Dr. BR/WT/zb



709811/1096

C07C

57-14

AT:03.09.1975 OT:17.03.1977